

The Liquid-Liquid Phase Transition in Ionic Liquids at Ambient and Elevated Pressure

Streszczenie

Jako jedno z najbardziej intrygujących zjawisk fizycznych, przejście fazowe ciecz-ciecz (LLT) między dwoma stanami ciekłymi materiału jednoskładnikowego ma strategiczne znaczenie w dziedzinie fizyki materii skondensowanej. W ostatnim czasie cieszy się dużym zainteresowaniem ze względu na swoje potencjalne zastosowania w różnych obszarach. Niniejsza praca bada zjawisko LLT w szeregu fosfoniowych cieczy jonowych (ILs) za pomocą kalorymetrii, spektroskopii dielektrycznej i innych technik (reologia, pomiary ramanowskie, niskokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego). Analizowany jest wpływ struktury chemicznej IL na LLT, koncentrując się zarówno na odmianach kationów, jak i anionów. Dopasowując łańcuch alkilowy kationu triheksylo-tetradecylo-fosfoniowego ($[P_{666,14}]^+$), pokazano, że 14 węgli w łańcuchu jest krytyczną długością umożliwiającą generowanie niepolarnych domen lokalnych, a tym samym obserwację dwóch różnych stanów przechłodzonej cieczy w jednoskładnikowej cieczy jonowej. Chociaż nie zaobserwowano kalorymetrycznych dowodów na istnienie LLT w przypadku IL z kationem $[P_{666,m}]^+$ ($m = 2,6,8,12$), dynamika jonów w tych materiałach wykazuje podobne zmiany do tych obserwowanych podczas LLT.

Z drugiej strony zmiana anionów w IL przy zachowaniu kationu $[P_{666,14}]^+$ jedynie subtelnie wpływa na zachowanie LLT. W szczególności dynamika jonów ujawnia anomalne zachowanie podczas LLT dla wszystkich badanych IL, tj. czasy relaksacji przewodnictwa τ_σ są znacznie dłuższe, a ich rozkład staje się szerszy; niemniej jednak LLT występuje przy nieco innym τ_σ , które jest specyficzne dla anionu. Jednakże, gdy $[P_{666,14}]^+$ połączono z dużymi anionami (tj. $V_{vdW} > 0.2 \text{ nm}^3$), przejścia LLT nie można było bezpośrednio wykryć za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej i spektroskopii dielektrycznej. Ponadto dynamika jonów tych układów okazała się być tożsama z tą obserwowaną dla typowych materiałów szkłotwórczych w cieczy przechłodzonej, tj. zależność temperaturowa czasu relaksacji przewodnictwa ($\log \tau_\sigma (1000/T)$) jest zgodna z prawem Vogla–Fulchera–Tammanna (VFT), a kształt procesu relaksacji przewodnictwa spełnia regułę superpozycji czasowo-temperaturowej (TTS).

Co więcej, w niniejszej pracy po raz pierwszy wykryto różnicę skal czasowych między dyfuzją jonów a dynamiką strukturalną w czystych aprotonowych cieczach jonowych z powodu występowania LLT. Zasugerowano, że samoorganizacja cieczy 2 jest fizycznym źródłem tego zjawiska. Pokazano również, że skala czasowa relaksacji przewodnictwa w przejściu LL jest zależna od próbki, jednakże nie zmienia się w warunkach izotermicznej kompresji oraz izobarycznego chłodzenia, tj. wykazuje charakter izochroniczny $\tau_\sigma (T_{LL}, P_{LL}) = \text{const}$. Wrażliwość na ciśnienie i fluktuacje entalpii dały z kolei możliwość oszacowania zmian objętości podczas LLT. Warto wspomnieć, że w badanych IL stwierdzono również występowanie innych interesujących zjawisk fizycznych, takich jak poliamorfizm wskazujący na obecność dwóch stanów amorficznych w jednym materiale oraz punkt przegięcia w ciśnieniowej zależności relaksacji przewodnictwa. Wyniki te dają wgląd w naturę zjawiska LLT i różnorodne możliwości projektowania wysoce efektywnych elektrolitów wykorzystujących cieczy jonowe o tendencjach do samoorganizacji.

Bebe Yu

Wyniki przedstawione w rozprawie zostały opublikowane w następujących publikacjach:

1. **Beibei Yao**, Marian Paluch, Mateusz Dulski, Courtney Quinn, Shannon McLaughlin, Anne McGrogan, Malgorzata Swadzba-Kwasny, and Zaneta Wojnarowska, *Tailoring Phosphonium Ionic Liquids for a Liquid–Liquid Phase Transition*, **J. Phys. Chem. Lett.**, 14, 2958-2964 (2023)
2. Zaneta Wojnarowska, Shinian Cheng, **Beibei Yao**, Malgorzata Swadzba-Kwasny, Shannon McLaughlin, Anne McGrogan, Yoan Delavoux, and Marian Paluch, *Pressure-induced liquid-liquid transition in a family of ionic materials*, **Nat. Commun.**, 13,1342 (2022)
3. **Beibei Yao**, Marian Paluch, and Zaneta Wojnarowska, *Effect of bulky anions on the liquid-liquid phase transition in phosphonium ionic liquids: Ambient and high-pressure dielectric studies*, **Sci. Rep.**, 13, 3040 (2023)
4. **Beibei Yao**, Marian Paluch, Jaroslaw Paturej, Shannon McLaughlin, Anne McGrogan, Malgorzata Swadzba-Kwasny, Jie Shen, Beatrice Ruta, Martin Rosenthal, Jiliang Liu, Danuta Kruk and Zaneta Wojnarowska, *Self-assembled nanostructures in aprotic ionic liquids facilitate charge transport at elevated pressure*, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, under review.

Beibei Yu